



⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer : **94810672.9**

⑤① Int. Cl.⁶ : **C08J 3/22, C08J 9/40**

㉔ Anmeldetag : **28.11.94**

③① Priorität : **08.12.93 CH 3651/93**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
14.06.95 Patentblatt 95/24

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE ES FR GB IE IT LI NL SE

⑦① Anmelder : **"BRUGG"-KABEL AG**
Klosterzelgstrasse 28
CH-5200 Brugg (CH)

⑦② Erfinder : **Heese, Ulrich**
Hauptstrasse 56
CH-5243 Mülligen (CH)
Erfinder : **Salvel, Renato**
Grubenackerstrasse 95
CH-8052 Zürich (CH)
Erfinder : **Neumann, Wolfgang**
Rummersmatt 235
CH-5225 Oberbözing (CH)

⑦④ Vertreter : **Patentanwälte Breiter + Wiedmer**
AG
Seuzachstrasse 2
Postfach 366
CH-8413 Neftenbach/Zürich (CH)

⑤④ **Additivbeladenes, poröses Trägermaterial.**

⑤⑦ Das schüttfähige, poröse Trägermaterial wird aus wenigstens einem thermoplastischen Basispolymeren mit in die poröse Struktur eingebrachten Additiven hergestellt.

Zuerst werden zu den Basispolymeren geeignete Aufschäumhilfen gegeben, die Masse geschmolzen, vor und/oder nach dem Schmelzen gemischt. Dann wird die Mischung vorzugsweise extrudiert und unter Bildung eines schüttfähigen, porösen Trägermaterials abgekühlt.

Das poröse Trägermaterial wird mit wenigstens einem Additiv versetzt und mit diesem bei einer unter dem Schmelzpunkt der Basispolymere, jedoch über dem Schmelzpunkt des Additivs liegenden Temperatur (T_M) gemischt.

Das poröse Trägermaterial hat bevorzugt ellipsoide Poren, welche beim Extrudieren in ihre längliche Form gebracht werden.

EP 0 657 489 A1

Die Erfindung bezieht sich ein Verfahren zur Herstellung eines schüttfähigen, porösen Trägermaterials aus wenigstens einem thermoplastischen Basispolymeren mit in die poröse Struktur eingebrachten Additiven. Weiter betrifft die Erfindung eine Verwendung des nach dem Verfahren hergestellten, beladenen, porösen Trägermaterials.

Polymere bestehen aus Molekülketten mit zahlreichen, sich praktisch endlos wiederholenden Bausteinen, welche sich in bezug auf die physikalischen Eigenschaften von den niedermolekularen Verbindungen unterscheiden, beispielsweise in bezug auf ihre hohe Zugfestigkeit und Elastizität.

In polymerisierte Kunststoffmassen werden bei industriellen Verfahren, je nach Weiterverarbeitung und Zweckbestimmung, geeignete Zusatzstoffe, sogenannte Additive, eingemischt. Die Basispolymere können so an individuelle Produkte und/ oder Bedürfnisse angepasst werden.

Zwischen Basispolymeren einerseits und flüssigen oder leicht schmelzbaren Additiven andererseits besteht ein grosser Viskositätsunterschied, welcher bis zu einer Unverträglichkeit führen kann. In der Regel sind deshalb nur geringe Anteile von Additiven in Basispolymere einmischbar.

Zur Vermeidung von Dosierproblemen und zum Erreichen einer homogenen Verteilung bevorzugen viele Kunststoffverarbeiter ein Konzentrat des jeweiligen Additivs in den Basispolymeren. Dabei wird ein Basispolymer oder eine Mischung von Basispolymeren mit einem oder mehreren Additiven erwärmt, aufgeschmolzen, gemischt und in eine schüttfähige Form überführt, beispielsweise in mit Additiven beladene Trägermaterialien in Granulatform. Diese werden auch Additivmasterbatches genannt.

Für poröse oder mikroporöse Polymerstrukturen sind zahlreiche Herstellungsverfahren und verschiedene Verwendungen bekannt. Als Herstellungsbeispiele seien die Phaseninversion, ein Nuklearbeschuss zur Einlagerung mikroporöser Festteilchen und die Zusammensinterung von kleinen mikroporösen Partikeln genannt.

Aus der US-A 4 247 498 ist ein Verfahren bekannt, mit welchem alle beliebigen synthetischen thermoplastischen Polymeren mikroporös hergestellt werden können. Die Polymere werden in einer mit ihnen verträglichen Flüssigkeit so lange und so weit aufgeheizt, bis sich eine homogene Lösung bildet. Diese wird in die gewünschte Form gebracht, in welcher sie abgekühlt wird, bis eine thermodynamisch ungleichgewichtige Flüssig/Flüssig-Phasentrennung einsetzt. Dabei entsteht ohne Einwirkung von Misch- oder sonstigen Scherkräften ein Feststoff, welcher ohne physische Degradation gehandhabt werden kann. Abschliessend wird mindestens ein wesentlicher Teil der Flüssigkeit aus dem entstandenden Feststoff entfernt, um das gewünschte mikroporöse Polymere zu bilden. Eine eng begrenzte Verteilung

der Porengrösse, wie sie durch Quecksilberintrusionsporosimetrie gemessen wird, ist von wesentlicher Bedeutung und wird analytisch mit der Schärfefunktion "S" ausgedrückt. Im Rahmen der US, A 4 247 498 werden Polymere mit sphärischen Poren hergestellt, welche eine funktionelle Wirkflüssigkeit, wie Polymeradditive, enthalten. Die beladenen mikroporösen Polymere verhalten sich wie Feststoffe und können als solche verarbeitet werden. Zum Chargieren der mikroporösen Polymere kann jede organische Flüssigkeit verwendet werden, welche das Polymer nicht auflöst und mit diesem verträglich ist. Die funktionellen Wirkflüssigkeiten können durch Absorption, Austauschverfahren, Infusionsverfahren oder dgl. bekannte Verfahren eingebracht werden, auch unter Verwendung eines Zwischenproduktes.

Die Erfinder haben sich die Aufgabe gestellt, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, welches den Kunststoffverarbeitern bei der Verwendung des nach dem Verfahren hergestellten beladenen Trägermaterials eine Lösung für die Additivierung seiner Massenkunststoffe bietet. Weiter sollen mit dem Verfahren hergestellte, reaktive Additive materialschonender in die Form eines beladenen Masterbatches überführt werden können.

In bezug auf das Verfahren wird die Aufgabe erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass

- zu den Basispolymeren geeignete Aufschäummittel gegeben, die Masse geschmolzen, vor und/oder nach dem Schmelzen gemischt, und die Mischung unter Bildung des schüttfähigen, porösen Trägermaterials abgekühlt wird, und
- das poröse Trägermaterial mit wenigstens einem Additiv versetzt und mit diesem bei einer unter dem Schmelzpunkt der Basispolymere, jedoch über dem Schmelzpunkt des Additivs liegenden Temperatur gemischt wird.

Spezielle und weiterbildende Ausführungsformen des Verfahrens sind Gegenstand von abhängigen Patentansprüchen.

Obwohl die bedeutenden technischen und wirtschaftlichen Fortschritte der Erfindung nur bei Anwendung beider Verfahrensstufen voll zur Geltung kommen, können die einzelnen Verfahrensschritte auch mit bekannten Verfahrensschritten oder Produkten kombiniert werden.

Vorzugsweise besteht das granalien- oder pelletförmige poröse Trägermaterial aus einem bei höheren Temperaturen formstabileren ersten Polymer und einem zweiten Polymer, welches das jeweilige Additiv in der Festphase des Trägers zusätzlich abspeichern kann. Vereinfachend kann bei derartigen Trägern von einem zweiphasigen Gebilde gesprochen werden, welches aus porösen Hohlräumen und einer Polymerphase besteht.

Die eingesetzten Basispolymere, welche erfindungsgemäss aufgeschäumt und mit einem Additiv beladen werden, können beispielsweise aus den fol-

genden vier Gruppen ausgewählt werden:

- Ein Homopolymer aus einem α -Olefin mit 2 - 8 Kohlenstoffatomen oder ein Copolymerisat von zwei entsprechenden α -Olefinen, vorzugsweise Copolymerisate aus Äthylen, auch als Homopolymerisat niedriger (LDPE), linear niedriger (LLDPE), sehr niedriger (VLDPE), ultraniedriger (ULDPE) oder hoher Dichte (HDPE), Propylen, auch als Homopolymerisat, 1-Butylen, 1-Pentylen, 1-Hexylen, 1-Octylen, Isobutylen, 2-Methyl-1-Butylen, 3-Methyl-1-Pentylen, 4-Methyl-1-Pentylen, 2,3-Dimethyl-1-Butylen, 2-Äthyl-1-Butylen, und Mischungen davon
- Ein Copolymerisat von Äthylen mit 1-Butylen, 1-Hexylen, 1-Octylen oder 4-Methyl-1-Pentylen
- Ein Äthylvinylacetat-Copolymerisat, ein Äthylenäthylacetat-Copolymerisat, ein Äthylenacrylsäurecopolymerisat und Mischungen davon oder mit Copolymeren von Äthylen und 1-Butylen, 1-Hexylen, 1-Octylen oder 4-Methyl-1-Pentylen
- Äthylenpropylengummi (EPDM), auch dienmodifiziert (EPR), ein Styrol-Butadien-Styrol-Copolymerisat (SBS), ein Styrol-Äthylen-Butylen-Styrol-Copolymerisat (SEBS) und Mischungen davon.

Die Basispolymere liegen in der Praxis granalien- oder pelletförmig vor. Sie sind gut schütt- und rieselfähig und daher zum Mischen mit Aufschäumhilfen geeignet.

In der industriellen Praxis werden aus der breiten Palette von zur Verfügung stehenden Basispolymeren für poröse Trägermaterialien insbesondere Polyäthylen mit hoher Dichte (HDPE), niedriger (LDPE) oder linear niedriger (LLDPE) Dichte, Äthylvinylacetat-Copolymerisat (EVA) und Mischungen davon verwendet.

Als Aufschäumhilfe für Basispolymere eignen sich beispielsweise Azodicarbonamide und Zitronensäurederivate, z.B. Hydrocerol, welche vorzugsweise mit 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Basispolymere, zugegeben und eingemischt werden.

Die Mischung der Basispolymere mit geeigneten Aufschäumhilfen wird bevorzugt mit einem Extruder oder mit mehrwelligen Knet-Extrudern aufgeschmolzen. Dabei entsteht eine poröse bis feinporöse, dreidimensionale Struktur mit entsprechend dem Mischungsgrad homogener Verteilung der Hohlräume. Die poröse Struktur ist dabei jedoch nicht mehr sphärisch, wie beispielsweise beim Produkt nach der US-A 4247498, sondern immer zu einer ellipsoiden Ausbildung der einzelnen Poren verformt. Das Verhältnis des längsten zum kürzesten Innendurchmesser liegt bei wenigstens etwa 2, insbesondere bei 3 bis 5.

Das poröse Extrudat wird mit an sich bekannten,

geeigneten Einrichtungen in granulat- oder pelletförmiges Trägermaterial überführt, beispielsweise durch Stranggranulatoren. Das Porenvolumen liegt bevorzugt im Bereich von 50 bis 70 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen.

Die Porosität des Trägermaterials kann weiter erhöht werden, indem wenigstens zeitweise zusätzlich ein inertes Gas in die Schmelze von Basispolymeren und auf Aufschäumhilfen eingeleitet wird, beispielsweise Stickstoff. Die Menge des zweckmässig fein versprüht eingeleiteten Gases richtet sich beispielsweise nach den Basispolymeren, dem Anteil an Aufschäumhilfe, der Temperatur und der Gesamtmenge der Schmelze.

Die granalien- oder pelletförmigen, porösen Trägermaterialien werden mit wenigstens einem flüssigen und/oder leicht schmelzbaren Additiv chargiert, indem sie in dafür geeigneten, an sich bekannten Mischaggregaten möglichst intensiv und homogen gemischt werden. Während dem Mischen füllen sich die Poren des Trägerkörpers mit flüssigem oder verflüssigtem Additiv. Beim Einsatz von leicht schmelzbaren Additiven muss die Temperatur zur Verflüssigung erhöht werden, bei viskosen Additiven ist dies von Vorteil, um sie dünnflüssiger zu machen. Die Aufnahmefähigkeit des Trägermaterials wird durch eine erhöhte Temperatur ganz allgemein verbessert, weshalb die Einmischtemperatur T_M für die Additive vorzugsweise im Bereich von 30 bis 140°C, insbesondere zwischen 40 und 90°C, liegt.

Das mit Additiven beladene poröse Trägermaterial, welches vorzugsweise wenigstens teilweise offenporig ausgebildet ist, wird wie erwähnt auch Additivmasterbatch genannt. Es wird vorzugsweise mit einem Beladungsgrad von 5 bis 80 Gew.-%, insbesondere 15 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den beladenen Träger, chargiert, was ein entsprechend hohes Porenvolumen voraussetzt.

Poröse Trägermaterialien mit einem hohen Beladungsgrad bezüglich der Additive sind vorteilhaft, weil sie zum Erreichen eines bestimmten Additivgehalts im zu verarbeitenden Massenkunststoff nur in geringerer Menge zugegeben werden müssen.

Die eingemischten Additive sind beispielsweise Antistatika, Antischleiermittel, Haftmittel, Kalandrierhilfen, Formtrennmittel, Gleitmittel, Schmiermittel, Weichmacher, Duftmittel und/oder Flammenschutzmittel.

Für funktionsbezogen eingesetzte Additive werden folgende Beispiele erwähnt:

- Gleitmittel: Säureamide
- Gleit- und Formtrennmittel: Neutralwachse, Fettsäureester des Glycerins, Stearinsäure, neutrale Esterwachse, Fettalkohole, Säureester von Fettalkoholen, Polyolester
- Haftmittel, Antischleiermittel (Antifogs): Neutrale Polyolester von Fettsäuren
- Antistatika, Antischleiermittel: Stickstoffhalti-

ge Fettderivate; stickstofffreie nicht ionogene Verbindungen, z.B. Polyäthylenglycolester oder Polyäthylenglycoläther, Fettsäureester, Mono- oder Diglyceride, äthoxylierte Fettamine; anionenaktive Verbindungen, z.B. Alkylsulfonate, Alkylsulfate oder Alkylphosphate; kationenaktive Verbindungen, z.B. quartäre Ammoniumverbindungen.

Weitere chemische Verbindungstypen eignen sich für Additive, ohne Spezifikation eines besonderen Verwendungszweckes: Fettsäuren, Fettalkohol-Dicarbonsäureester, Fettsäuremonoamide, Fettsäurediamide (Amidwaxse), Metallseifen, oligomere Fettsäureester (Fettsäurekomplexester), Fettalkohol-Fettsäureester, Wachssäuren, Wachssäureester, polare Polyäthylenwaxse, unpolare Polyäthylenwaxse und Paraffine.

Zur Durchführung des Verfahrens werden als Misch- und Schmelzaggregate, vorzugsweise an sich bekannte Extruder und/oder Mehrschneckenknet-Extruder, eingesetzt, welche je nach erforderlichem Durchsatz dimensioniert sind und für die erste Verfahrensstufe, die Herstellung von porösem Trägermaterial, Mittel zur Herstellung von Granalien oder Pellets umfassen. Das bevorzugte Extrudieren führt zu einer Trägerstruktur mit einer ellipsoiden, porigen Struktur, was im Rahmen der vorliegenden Erfindung angestrebt wird.

Die erfindungsgemäße Verwendung des nach dem Verfahren hergestellten, beladenen, porösen Trägermaterials liegt in der Additivierung von Massenkunststoffen, insbesondere bei der Folienherstellung und beim Spritz- oder Formguss.

Im Folienbereich werden vorzugsweise Antistatika, Antischleiermittel, Haftmittel und/oder Kalandrierhilfen als Additive eingesetzt, im Spritz- und Formgussbereich zusätzlich Formtrennmittel und/oder Gleitmittel.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung und Beladung von porösen Trägermaterialien, Additivmasterbatches genannt, den Verarbeitern von Kunststoffen eine ausserordentlich einfache und kostengünstige Lösung für die Additivierung ihrer Massenkunststoffe bietet, insbesondere für den Folien- und Spritzgussbereich. Das Verfahren erlaubt zudem, reaktive Additive materialschonend, mit geringer Temperatur- und Scherbelastung, in Form von Additivmasterbatches zu überführen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines schüttfähigen, porösen Trägermaterials aus wenigstens einem thermoplastischen Basispolymeren mit in die poröse Struktur eingebrachten Additiven, dadurch gekennzeichnet, dass

- zu den Basispolymeren geeignete Aufschäumhilfen gegeben, die Masse geschmolzen, vor und/oder nach dem Schmelzen gemischt, und die Mischung unter Bildung eines schüttfähigen, porösen Trägermaterials abgekühlt wird, und
- das poröse Trägermaterial mit wenigstens einem Additiv versetzt und mit diesem bei einer unter dem Schmelzpunkt der Basispolymere, jedoch über dem Schmelzpunkt des Additivs liegenden Temperatur (T_M) gemischt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Basispolymere eine Mischung aus einem bei höheren Temperaturen (T_M) formstabileren Polymer und einem die Additive in der Festphase des Trägers abspeichernden Polymer eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Basispolymere

- ein Homopolymer aus einem α -Olefin mit 2 - 8 Kohlenstoffatomen oder ein Copolymerisat von zwei entsprechenden α -Olefinen, vorzugsweise Copolymerisate aus Äthylen, auch als Homopolymerisat niedriger (LDPE), linear niedriger (LLDPE), sehr niedriger (VLDPE), ultraniedriger (ULDPE) und hoher Dichte (HDPE), Propylen, auch als Homopolymerisat, 1-Butylen, 1-Pentylen, 1-Hexylen, 1-Octylen, Isobutylen, 2-Methyl-1-Butylen, 3-Methyl-1-Pentylen, 4-Methyl-1-Pentylen, 2,3-Dimethyl-1-Butylen, 2-Äthyl-1-Butylen, und Mischungen davon, oder
- ein Copolymerisat von Äthylen mit 1-Butylen, 1-Hexylen, 1-Octylen oder 4-Methyl-1-Pentylen, oder
- ein Äthylenvinylacetat-Copolymerisat, ein Äthylenäthylacetat-Copolymerisat, ein Äthylenacrylsäurecopolymerisat und Mischungen davon oder mit Copolymeren von Äthylen und 1-Butylen, 1-Hexylen, 1-Octylen oder 4-Methyl-1-Pentylen, oder
- Äthylenpropylengummi (EPDM), auch dienmodifiziert (EPR), ein Styrol-Butadien-Styrol-Copolymerisat (SBS), ein Styrol-Äthylen-Butylen-Styrol-Copolymerisat (SEBS) und Mischungen davon eingesetzt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Aufschäumhilfen Azodicarbonamide und Zitronensäurederivate, insbesondere Hydrocerol, zu den Basispolymeren gegeben wird, vorzugsweise mit 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Basispolymere.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung von Basispolymeren und Aufschäumhilfen zur Erzeugung ellipsoider Poren extrudiert wird, vorzugsweise bis zu einem Verhältnis des längsten zum kürzesten Durchmesser von vorzugsweise wenigstens 2, insbesondere 3 bis 5. 5

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass während dem Einmischen der Aufschäummittel wenigstens zeitweise ein inertes Gas zudosiert wird, vorzugsweise Stickstoff. 10

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssigen und/oder leicht schmelzbaren Additive mit einem Beladungsgrad von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 60 Gew.-%, bei einer Temperatur (T_M) von 30 bis 140°C, vorzugsweise von 40 bis 90°C, eingemischt werden. 15
20

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Antistatika, Antischleiermittel, Haftmittel, Kalandrierhilfen, Formtrennmittel, Gleitmittel, Schmiermittel, Weichmacher, Duftmittel und/oder Flamm-
schutzmittel als Additive eingemischt werden. 25

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Additive wenigstens eine der Komponenten Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureester, stickstoffhaltige Fettderivate, Fettsäureamide, Wachssäuren, Wachssäureester, Paraffine, Neutralwachse, Metallseifen; Säureester von Fettalkoholen, Polyolester, Fettalkohol-Fettsäureester, Fettsäureester des Glycerins, neutrale Polyolester von Fettsäuren, Fettalkohol-Dicarbonsäureester, Fettalkohol-Fettsäureester, Stearinsäure, oligomere Fettsäureester, Fettsäuremonoamide, Fettsäuredi-
amide; neutrale Esterwachse, polare Polyäthylenwachse, unpolare Polyäthylenwachse; stickstofffreie nicht ionogene Verbindungen, Polyäthylenglycolester, Polyäthylenglycoläther, Monoglyceride, Diglyceride, äthoxylierte Fett-
amine; anionenaktive Verbindungen, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylphosphate; kationenaktive Verbindungen und quartäre Ammoniumverbindungen eingesetzt werden. 30
35
40
45
50

10. Verwendung des nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellten, beladenen porösen Trägermaterials zur Additivierung von Massenkunststoffen, insbesondere bei der Folienherstellung und beim Spritz- oder Formguss. 55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 81 0672

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG
A	EP-A-0 197 631 (MORTON THIKOL, INC.) * Ansprüche 1,4,10,11 * * Seite 4, Spalte 5, Zeile 43 - Zeile 47 * ----	1	C08J3/22 C08J9/40
A	EP-A-0 459 208 (HIMONT INCORPORATED) * Ansprüche 1,6-8 * ----	1	
A	GB-A-863 732 (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) * Anspruch 1 * ----	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 81, no. 14, 7. Oktober 1974, Columbus, Ohio, US; abstract no. 78823n, TASHIO K ET AL 'Dispersible colored porous master batch' Seite 44 ; Spalte R ; * Zusammenfassung * & JP-A-48 043 370 (DAINICHISEIKA COLOR AND CHEMICAL MFG. CO., LTD.) ----	1	
A	US-A-4 783 511 (SCHMID E.) * Ansprüche 1,4 * * Spalte 3, Zeile 24 - Zeile 28 * * Spalte 4, Zeile 52 - Spalte 5, Zeile 5 * * Spalte 8, Zeile 6 - Zeile 17 * ----	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C08J
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-261730[33] & JP-A-5 179 009 (NIPPON PETROCHEMICALS CO. LTD.) 20. Juli 1993 * Zusammenfassung * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17. Januar 1995	Prüfer Niaounakis, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentsdokument, das jedoch erst aus oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1500 (01/91) (P04C00)